Best Available Copy

8. 03-95445, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., GOZC 7*38; GOZC 7*26

63:95445

L3: 8 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, I is a nonmetal atomic group necessary for forming a mitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent. R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, anyl or anylsulfonyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of O.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming a S.approx.8 membered ring

63-95445 LJ: 8 of 14

together with nitrogen atom. Thus, the lightfastness of magenta dye image is improved.

母公開特許公報(A)

昭63-95445

@Int_Cl.4

进別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988) 4月26日

G 03 C 7/3

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

公発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

②特 顧 昭61-241742

会出 照 昭61(1986)10月11日

杉田 母 明 者 母 明 者 吉 本 1 母発 明 子 **伊桑明 æ** 皇 砂発 明 Ш 者 コニカ株式会社 ①出 類 弁理士 市之瀬 宮夫 30代 理 人

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

99 🗱 🛮

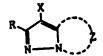
1. 規明の名称

色素画像の光型学性が改良されたハロゲン化 盤写実感光材料・

2. 特許国家の範囲

下記一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特性とするハロゲン化業写真感光材料。

- 股式 [M - I]

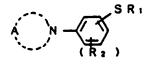


(式中、乙は合理素被素ಡを形成するに必要な 非金属菓子群を表わし、 築乙により形成される環 は登集基を有してもよい。

X は水素菓子または発色調整主義の変化体との 反応により健康しうる基を表わす。

また尺は水景賦子または最美麗を表わす。】

- 股式 [I]



【式中、R1 はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複葉理基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を要わし、R2 はベンゼン環に登扱可能な基を扱わす。8 は 0 ~ 4 の整数を扱わす。8 が 2 以上のとき、R2 は周一であっても異なってもよく、R2 問意で理を形成してもよい。R2 は - 3 R1 と理を形成してもよい。

Aは国業菓子とともに5ないし8員間を形成するのに必要な非金属菓子群を表わす。]

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して 安定で、しかもスティンの発生が防止されたハロ ゲン化類写真感光材料に関する。

[発明の背景]

ハロゲン化総写賞感光材料より得られる色素値 色は、長時間光に確されても、高端、高級下に足 存されても支援色しないことが望まれ、また、ハ ロゲン化総写賞感光材料の未発色感が光や観光で 貴変(以下、Y-ステインと称する)しないもの が望まれている。

マセンタ色素菌量形成用のカプラーとしては例えばピラソロン、ピラゾロペンズイミダゾール、ピラソロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカアラーの場合、未発 色部の虚然によるY-ステイン、色素質像部の光 による語色がイエローカプラーやシアンカプラー に比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マセンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、1.2ーピラゾロー5ーオン類である。この1.2ーピラゾロー5ーオン類のマセンタカプラーから形成される色素はSSOns 付近の主義収以外に、430ns 付近の間吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するため

プラー、リサーチディスクロージャーNo.24.626 に記載の1H-ピラゾロ【1.5-c 】-1.2. 3 - トリアゾール型カプラー、特殊器 59-162548 号、リサーチ・ディスクロージャーN0.24,531に 記載の1H-ィミダゾ〔1.2-b〕-ピラゾー ル型カプラー、特別昭60-43659号、リサーチ・デ ィスクロージャーNO. 24, 230記載の1H-ピラゾ ロ【1.5-b】ピラゾール豊カアラー、特殊的 60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー No.24,220記載の1H-ピラゾロ【1.5-4】 テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが 豊富されている。これらの内、1H-ピラゾロ [5,1-c]-1.2.4ートリアゾール型カ プラー、1H-ピラソロ(1.5-b)-1.2. 4-トリアソール型カアラー、1H-ピラゾロ [1.5-c]-1.2.3-トリアソール型カ

プラー、1H-イミダゾ【1,2-b 】ピラゾー

ル型カアラー、1H-ピラゾロ〔1.5-4 〕ピ

ラゾール型カプラーおよび1H-ピラゾロ【1~

5-d] テトラゾール型カプラーから形成される

に種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1.0 59,994号等に記載されている1、2ーピラゾロー 5ーオン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタ カプラーは上記器機収が小さく、特にプリント用 カラー番曲を得るために有用である。

しかし、上記マセンタカプラーは、画色保存性、特に光に対する色素画像の選挙性が著しく会っており、未発色感のYースティンが大きいという欠点を有している。

上記マセンタカアラーの430nm 付近の課金収を減少させるための割の手限として、英国特許 1.0 47.612号に記載されているピラソロベンズイミダソール類、米国特許 3.770.447号に記載のインダソロン類、また両 3.725.067号、英国特許 1.252、418号、同 1.334.515号に記載の1Hーピラゾロフラー、特質昭 59-171956号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24.531に記載の1Hーピラゾロ

色景は、430mm 付近の離吸収が算記の3位にアニリノ基を有する1。2ーピラゾロー5ーオン原から形成される色景に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、色、温度に対する未発色感のYースティンの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色質の光に対する壁中性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色しまく、特にプリント系ハロゲン化能カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特別的 59-125732号には、1 H - ピラゾロ (5,1-c)-1,2,4-トリアゾール型マセンタカプラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1 H - ピラゾロ (5,1-c)-1,2,4-トリアゾール型マセンタカプラーから得られるマセンタ色素画像の光に対する整平性を改良する技術が提供されている。しかし上記技術においても、資記マセンタ色素画像の光に対する建色を

的止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可慮であることが認められた。

また、物館町 61-72246号には、ピラゾロアゾール型マセンタカプラーに、アミン系を合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マセンタカプラーより等られるマセンタ色素画像の光に対する理色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素画像の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する雑色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が健まれている。

[発明の目的]

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色 素の副吸収がなく、マゼンタ色素蓄能の光に対する翌年性が著しく改良されたハロゲンを最写実感 光は料を重保することにある。

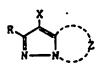
本発明の第2の目的は、光、微熱に対して未発色部のY-ステインの発生が防止されたハロゲン

化量写真感光材料を提供することにある。

[見明の講成]

本発明の上記目的は、ハロゲン化語写真感光材 科に下記一般式 [M-I]で表わされるマゼンタ カプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せし めることによって達成される。

- 股式[M-I]



式中、乙は含質素複素理を形成するに必要な非 金属菓子群を表わし、放乙により形成される点は 電象基を有してもよい。

X は水素原子または発色環像主義の変化体との 反応により値載しうる基を表わす。

また尺は水素原子または置換基を表わす。



- 股式[I]

式中、R1 はアルギル基、シクロアルギル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有理技化水素基、アルギルスルホニル基文はアリールスルホニル基を表わし、R2 はベンゼン型に置換可能な基を表わす。B は 0 ~ 4 の整象を表わす。B が 2 以上のとき、R2 は同一であっても異なってもよく、R2 間底で理を形成してもよい。R2 は - S R1 と理を形成してもよい。

Aは宝景原子とともに5ないし8美理を形成するのに必要な非会展版子群を表わす。

以"苦食白

【発導の具体的構成】 本発明に係る構能一般式 [MーI]

一姓式 [11-11]



で表わられるマピンタカプラーに於いて、2 はお 宣言被表現を形成するに必要な非全異原子罪を表 わし、彼2により形成される現は置換器を有して もよい。

又は水景原子又は発色現像主義の酸化体との反応により組織しする番を表わす。

又R比水型属子又は避逸器を表わす。

Rの扱わすを換劣としては特に制限はないが、 代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、ア シルアミノ、スルキンアミド、アルキルチネ、ア リールナネ、アルケニル、シタロアルキル等のを 番が挙げられるが、この他にハロゲン菓子及びシ クロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホ ニル、スルフィニル、ホスキニル、アンル、カル パモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキン、 アリールスキン、ヘテロ選オキン、シロキン、ア シルオキシ、カルパモイルスキン、アミノ、アル キルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイル アミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリール オキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、 アリールオキシカルボニル、ヘテロ選手オの各部、 ならびにスピロ化会物提高、有情異化水質化会物 技術等も挙げられる。

Rで表わられるアルキル書としては、異葉散1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。 Rで表わられるアサール書としては、フェニル 書が好ましい。

Rで乗りをれるアシルアミノ者としては、アルキルカルボニルアミノ者、アリールオルボニルアミノ者、アリールオルボニルアミノ者等が挙げられる。

Rで乗りをれるスルホンアミド番としては、アルキルスルホニルアミノ番、アリールスルホニルアミノ番、アリールスルホニルアミノ番等が挙げられる。

Rで表わせれるアルキルチオ番、アリールチオ 毎におけるアルキル成分、アリール成分比上記R

イル音、アリールスルファモイル番号;

アシルオキシ首としてはアルキルカルボニルオ キシ音、アリールカルボニルオキシ音等:

カルパモイルオキシ書としてはアルキルカルパ モイルオキシ書、アリールカルパモイルオキシ書 等;

ウレイド番としてはアルキルウレイド番、アリールウレイド番曲:

スルファモイルアミノ書としてはアルキルスルファモイルアミノ書、アリールスルファモイルアミノ書、アリールスルファモイルアミノ番等;

へテロ電器としては5 - 7 真のものが終ましく、 具体的には2 - 7 リル岩、2 - テエニル岩、2 -ヒリミジニル岩、2 - ベンゾナアソリル岩等;

へテロ環オキシ番としては5~7貝のヘテロ環 を有するものが好ましく、何えば3; 4,5,8 ーテトラヒドロピラニルー2~オキシ番、1~デ ニニルテトラゾールー5~オキシ番等;

へテロスチャ等としては、5~7月のヘテロス チャ等がほましく、例えばまーピリグルチャ等、 で乗りをれるアルヤル番、アリール番が挙げられる。

Rで表わられるアルケニル面としては、炭素数 2~32のもの、シタロアルヤル面としては炭素 数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル面は変質でも分岐でもよい。

Rで乗りをれるシクロアルケニル省としては、 決策数3~12、特に5~7のものが行ましい。

Rで表わられるスルホニル番としてはアルヤルスルホニル番、アリールスルホニル番等:

スルフィニル帯としてはアルキルスルフィニル 帯、アリールスルフィニル当年;

キスキニル番としてはアルヤルホスホニル番、 アルコヤンホスホニル番、アリールオヤシホスホニル番、アリールホスホニル番等;

アシル帯としてはアルキルカルボニル番、アリールカルボニル番等;

さんパモイル番としてはアルキルカルパモイル 毒、アリールカルパモイル当年:

スルファモイル番としてはアルキルスルファモ

2 - ベンゾナアゾリルナオ書、2,4-ジフェノキシー1,3,5-トリアゾールー6-ナオ番等;ショキシ番としてはトリノナルシロキシ番、トリエナルシロキシ番、フノナルブナルシロキシ番等;

イミド毒としてはコハク酸イミド毒、3ーヘブ クデシルコハク酸イミド毒、フタルイミド毒、グルクルイミド毒等;

スピロ化合物機器としてはスピロ [3.3] へ プクンー1ーイル学;

有機及化水素化合物機器としてはピシクロ [2.2.1] ヘプタン・1 ーイル、トリシクロ [3.3.1.1 ***] アカン・1ーイル、ファフーツ メテルーピンクロ [2.2.1] ヘプタン・1ーイル等が挙げられる。

Xの表わす独色現像主張の酸化体との反応により混乱しうる器としては、例えばハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、ファ素原子等) 及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ境オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルナネ、アリールナネ、ヘテロ選チオ、アルキルオキシテオカルボニルテネ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で雑合した合置者へテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、カルボキシル・アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、

(Ri* は食器Rと同意であり、乙* は食配乙と同 表であり、Ri* 及びRi* は水気原子、アリール 着、アルキル番叉はヘテロ電器を表わす。) 等の 各番が挙げられるが、任ましくはヘロデン原子、 特に塩素原子である。

又乙又は乙。により形成される古宣素技業職と しては、ピラゾール職、イミグゾール職、トリア ゾール環又はテトラゾール選挙が挙げられ、首記 環が有してもよい産業器としては首記Rについて

一姓式 [从一限]

育記一世式 [M-I] - [M-T] に於いてR。 - R。及びX比較記R及びXと問題である。

又、一般式 [MーI] の中でも好ましいのは、 下記一世式 [Mー理] で表わられるものである。

一姓式 [以一世]

式中RiiX及びZi は一般式 [M-I] におけるRi X及びZと関係である。

育記一世式 [MーI] ~ [Mー理] で表わされるマゼングカプラーの中で特に好ましいものは一世式 [MーI] で表わされるマゼングカプラーである。

対記復業理上の登集番R及びR」として乗ら好ましいのは、下記一量式【MI区】により扱わるれるものである。

述べたものが挙げられる。

一般式 [M-[] で表わされるものは更に具体的には例えば下記一般式 [M-I] ~ [M-T] により扱わされる。

一姓式[出一旦]

一姓式 [M-里]

一般式[M-8]

- 投文 [M-V]

一般式 [以−刊]

一姓式 [从一门]

式中R...R...及びR...はそれぞれ容記Rと同義 である。

一世式【Mー区】の中でも好ましいのは、

(i) R.一R.1の中の少なくとも2つがアルキル番の場合、(ii) R. 一R.1の中の1つ何之はR.1が水業菓子であって、他の2つR. とR.1が着合して模定要素菓子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、R, -R, の中の2つがアルヤル帯であって、住の1つが水 素原子又はアルヤル番の場合である。

又、一世式【M-【】におけるとにより形式を

れる環及び一般式 [Mー値] における Z 。により 形成される環が有してもよい意義者、並びに一般 式 [Mー直] ~ [Mー質] における R。 ~ R。 と しては下記一般式 [MーX] で表わをれるものが 好ましい。

- 盘式 [M - X]

- R' - S O . - R'

式中R!はアルキレン書を、R!はアルキル書、 シクロアルキル書又はアリール書を表わす。

R! で示されるアルキレン菌は好ましくは巨質 部分の炭素数が2以上、より好ましくは3 ないし 5 であり、直鎖。分岐を関わない。

R: で示をれるシクロアルキル番としては 5 ~ 6 責のものが好ましい。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

H₂C H N CH₂ N CH₃ C CH₃SO₃C₁₀H₃₀

6

H,C, H N N (CH,),SO, C,H,

8
H,C H CH, OC.H.
N CH, CH, OC.H.
CH, CH, CH, CH, CH, (t)

H,C C4 H
N N (CH,), N HSO, OC., H,

2.

H,C C H

N N (CH,), N HCOCHO

C,,H;,

-so, N OH

H,C,C,E,H, N,M,M,C,H,C,H,SO,C,,H,, CH,

H,C | H | N | CH,CH,SO,CH,CH | C.H.,

H,C CH H OC.H,
H,C CH,N N (CH,), SO, C.H.,
(c,H,,(t)

H,C CH H N N CHCH,CH,SO,C,...H,..

H,C CH N CH, N CH, N CH, CH, SO, CH, S

H,C H, NHSO,CF,
H,CH,CH,SO,-WHSO,C.H.

1 2

2 2

2 3

2 4

2 5

以於徐白

以上の本発明に係るマゼンタカプラーの代表的 122頁に記載されている化合物の中でNo. 1 6.8~17.19~24.26~43. ~59.61~ 104. 106~ 121. 123~ 162. 164~ 223で示されるマゼンタカプラーを 挙げることができる。

以下魚白

第記一級式 [M-1]で表わされるマゼンタカプラー(以下、本発明のマゼンタカプラーという)はファーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of the Chemical Society),パーキン(Perkin) [(1977), 2047~2052、米国特許 3.725,067号、特別昭59-99437号、成58-42045号、成 59-162548号、成 59-171956号、成60-33552号、成60-43659号、成 60-172982号及び成60-190779号等を参考にして当業者ならは容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカプラーは通常ハロゲン化量 1 モル当り 1 × 1 0 ⁻³ モル~ 1 モル、好ましくは 1 × 1 0 ⁻⁴ モル~ 8 × 1 0 ⁻¹ モルの範囲で用いる ことができる。

また本発明のマゼンタカアラーは他の種類のマゼンタカアラーと併用することもできる。

本発明者等は、鋭意検討の結果、本発明の一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーと共に、本発明の一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカプラーから得られるマゼンタ色素画像の光に 対する安定性が飛電的に向上する事を見い出した のである。

以後、特に新わりのない思り本発明に係る前記 一般式【【】で示される化合物は、本発明に係る マセンタ色素面色安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカプラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素蓄象安定化剤はマゼンタ色素蓄象安定化剤はマゼンタ色素蓄象安定化剤はマゼンタ色素蓄像の光による進色防止効果を有している。

一般式【I】で表わされる化合物について説明 する。

一般式〔Ⅰ〕において、R1 で表わされるアルキル高は炭素素1~24の産績または分枝類のアルキル番(例えばメチル番、エチル基、イソアロピル基、t ープチル基、 2 ーエチルヘキシル基、ドデシル基、t ーオクチル基、ベンジル基等)が好ましい。

R: で表わされるシクロアルキル基は炭素数5~24のシクロアルキル基(例えばシクロベンチ)

ル基、シクロヘキシル基準)が好ましい。

R: で表わされるアルケニル基は炭素数3~ 24のアルケニル基(例えばアリル基、2、4~ ペンテジエニル基等)が好ましい。

Ri で表わされるアリール基としては例えばフェニルを、ナフチル基等が挙げられる。

Ri で表わされる被素理器としては例えばピリ ジル基、イミダゾリル器、チアゾリル基等が挙げ られる。

R: で表わされるアシル基としては例えばアセチル器、ベンゾイル器等が挙げられる。

R: で表わされる有機炭化水素基としては例えばピシクロ[2.2.1] ヘアチル基等が挙げられる。

R: で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基等が挙げられる。

RIで表わされるこれらの各基はさらに置換器

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールス・フシルアミノ 基、スルホンアミド基、スルオンアルキルチオスルホニル 基、アルキルスルホニル 基、アルキルスルス・フリールのス・フリールのス・フリールのエリールのス・フリ

R1 として好ましいものはアルキル基である。
R2 はハロゲン菓子、アルキル基、アリール基、アリールチオ基、アシル基、アシル基、アシルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等)、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド

イル語(例えばアルキルスルファモイル語、アリールスルファモイル語等)、アミノ語(環境アミノ語を含む)、アルキルスルホニル語、アリールスルホニル語、ニトロ語、シアノ語又はカルボキシル品を会わすが、これらのうちR2 として好ましいものはハロゲン原子、アルキル語、アシルアミノ語、スルホンアミド語である。R2 で表わされる語はさらに環境器を有していてもよい。

a は 0 ~ 4 の整数を表わすが、好ましくは 0 ~ 2 である。 B が 2 以上のとき、R 2 は周一であっても異なってもよく、R 2 問念で理を形成してもよい。またR 2 は - S R 1 と結合して頃を形成してもよい。

Aにより形成される5ないし8貫達としては、 別えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン等が挙げられる。これらの環は環境基を有するものも含み、最換基の例としては、前記したRi で表わされる基の理検基の例と 関係なものを挙げることができる。 $-SR_1$ は $A\stackrel{\frown}{N}$ - に対して任意の位置にあることができるが、好ましぐはパラ位である。

以下に一般式[I]で扱わされる本発明のマゼンタ色素画像安定化制の代表例を示すが、これらに確定されるものではない。

全

特開昭63-95445 (12)

(75)

и́й-{_}асн'сн'ас'ш''

(79)

特蘭昭63-95445 (14)

以下に本発明のマゼンタ色素面色安定化所の代表的な合成例を示す。

合成例1 [例示化合物(1)の合成]

エタノール200cc に炭酸カリウム15.4g と1.4 - ジアロムアタン21.6g を載加し、空間撹拌下、リーテトラデシルチオアニリン32.1g を1.0分間で加えた。この反応被を2.0時間速度した後、接通し、エタノールを補圧除去した。これに影響エチル200cc を加え水洗を3.00行なった。影響エチルを補圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶18.0g を得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

合成例2【例示化合物(11)の合成】

エタノール 200cc に炭酸カリウム 15.4g とピス (クロロエチル) エーテル 14.3g をほ加し、電路 撹拌下、p ードデシルチオアニリン 29.3g を 1 O 分詞で加えた。この反応数を 2 O 時間速度した後、 建造しエタノールを減圧療去した。これに舒服エ チル200cc を加え、水洗を3 四行なった。砂量エチルを減圧除去したのち残塩をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶17.0g を得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで開 定したところ例示名合物(11)と舞一のもので あることが確認された。

本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して 5 ~ 300モル %が好ましく、より好ましくは 1 0 ~ 200モル% である。

本兄明のマゼンタカアラーと本発明のマゼンタ 色素画色安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、咳カアラーが存在する間に開接する器 中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ及は、国体分散は、ラテァクス分散は、水中油海型乳化分散は等性々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光等界へ設立することができる。例えば水中油海型乳化分散法は、マゼンタカプラー等の疏水性脈が物を通

常、神点的 150で以上の高速点有根理技に、必要 に応じ伝染点、及び/または水溶性有限溶理を併 用して溶解し、セラチン水溶液などの摂水性パイ ンダー中に界面近性剤を用いて乳化分取したほ、 目的とする根水性コロイド最中に抵加すればよい。

本発明のハロゲン化量写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素面積安定化素の他に更に特質的 81-188344号明確當の第 106~ 120頁に記載されているマゼンタ色素面積安定化剤、即ち、同明確當の一般式【XII】で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色素面色安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。



このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素調像安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用することである。

通信の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素顕像 安定化剤と併用した場合は、併用による相別効果 が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化機写真感光材料は、例えば カラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー 印画紙などに適用することができるが、とりわけ 直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化量写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化量写真感光材料の場合には、減色体色再発を行うために、過常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化量

乳剤器ならびに非感光性器が支持体上に適宜の顕 数及び器膜で破漏した構造を有しているが、禁煙 数及び環境は重点性能、使用目的によって適宜変 更しても良い。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、間 3,265,508号、間 3,408,194号、間 3,551,155号、間 3,582,322号、間 3,725,072号、間 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出原公園 2,219,917号、間 2,261,361号、間 2,414,006号、英国特许 1,425,020号、特公昭51-10783号、特別昭47-26133号、同 48-73147号、間 51-102636号、間 50-6341号、同 50-123342号、間 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87650号、

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、 ナフトール系化合物などを用いることができる。 その具体例は、米国特許 2,389,929号、向 2,434 .272号、回 2.474,293号、間 2.521,908号、周 2.895,826号、図 3.034,892号、図 3,311,476号、図 3.458,315号、図 3.476,563号、図 3,583,971号、図 3,591,383号、図 3,767,411号、図 4.004,929号、西独特許出版(OLS) 2.414,830号、図 2.454,329号、特殊組48-59838号、図 51-28034号、図 48-5055号、図 51-146828号、図 52-69624号、図 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化量写真感光材料に用いられるハロゲン化量乳剤(以下本発明のハロゲン化量乳剤をいう。)には、ハロゲン化量として臭化量、沃臭化糖、沃理化量、進臭化糖、及び塩化糖等の適常のハロゲン化量乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化量乳剤は、装貨増感法、セレン増感法、遠元増感法、資金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化量乳剤は、写真素界において、増越色素として知られている色素を用いて、 所望の波長域に光学的に増感できる。 本発明のハロゲン化経写真感光材料には、色カプリ防止剤、硬機剤、可塑剤、ポリマーラテックス、常外維吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、 性染剤、現像促進剤、環像運延剤、受光増白剤、 マット剤、滑剤、帯電助止剤、非面話性剤等を任 食に用いることができる。

本発明のハロゲン化量写真感光材料は、種々ののカラー表像処理を行うことにより悪像を形成することができる。

[発明の具体的効果]

本発明のマゼンタカプラーとマゼンタ色素面像 安定化剤を含有するハロゲン化量写真感光材度に よれば、従来、特に光、熱、湿度に対し整牢底が 小さいマゼンタ色素面像の整牢性を向上させ、具 体的には、光に対する、磁色、光、熱、温度に対 する未発色部のY-ステインの発生が良好に防止 されるものである。

以下余白

PH - 17

PH - 18

PH - 13

PH - 14

PH - 15

PH - 16

[発明の具体的実施例]

以下変施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の機様がこれにより設定されるものではない。

安施例1

ポリエチレンで質菌ラミネートされた低支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100cm)、下記に示すマゼンタカプラー(1)(6.0mg/100cm)を2.5ージーtertーオクチルハイドロキノン(0.8mg/100cm)と共にジプチルフタレート(5.0mg/100cm)に複解し乳化が散した後、塩臭化低乳剤(臭化ա80モル%、油存重量 3.8mg/100cm)と混合し油布、乾燥して試料1を得た。

上記試算1にマゼンタ色素蓄量安定化剤として、 比較化合物 - 1をマゼンタカプラーと等モル気加 した試算2を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ高能安定化別 11をカプラーと等モル製加して試料3を得た。 上記試料1のマゼンタカプラーを本発明のマゼンタカプラー例示No.9、20、46(建布銀 型 2.3mg/100cg) に、それぞれ代えた以外は周 ほにしては買No. 4、7、10を得た。

上記試料4、7、10において、それぞれ前記マセンタ色素面像交定を用として比較化合物-1をカプラーと等モル機関してそれぞれ試料5~8、11を存、更に比較化合物-1に代えて、本発明のマセンタ面面交定を用11をカプラーと等モル型加してそれぞれ試料6、9、12を導た。

以作品自

[限白定者被]

チオ味噌アンモニウム120 gメタ酸亜硫酸ナトリウム15 g無水亜硫酸ナトリウム3 gE D T A 第 2 技アンモニウム塩65 g水を加えて 1 g とし、 pH を 6.7~ 6.8に質管。

上記で処理された試料 1 ~ 1 0 を機度計 (小西 六写真工規模式会社製 K D ~ 7 R 型) を用いて機 度を以下の条件で選定した。

上記名処理賞試賞をキセノンフェードメーターに14日間送射し、色素画像の耐光性と未発色部のYーステインを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高温、高温の雰囲気下に14日辺放置し、色素画像の耐湿性と未発色部のYースティンを調べた、排られた結果を第1表に示す。

せし、色素菌素の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

[残存率]

初級度 1.0に対する耐光、耐湿試験後の色素機 盤パーセント。 上記で得た試料を常弦に従って光学機を通して 雷光機、次の工程で処理を行った。

ĺ	Ø	1	IB	3	2	1	Æ	10	1	Ħ		
R	e	1			3	3	T	3	Ħ	3	0	8
	â	£	#		3	3	T	1	Я	3	0	*
水			表		3	3	T	3	Я			
花			•	5	0 ~	8	J 0	2	Я			•

各処理能の成分は以下の通りである。

[元色素色素]

ベングルアルコール	121
フェチレングリコール	1012
巣 靴 カリ ウ ム	25 g
臭化ナトリウム	0.6 g
超水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
N - エチル- N - B - メタンスルホン	
アミドエチルー3-メチルー4-	
アミノアニリン装置塩	4.5 g
水を加えて1 fl とし、N a O H により	pH 10.
に開催 。	

[YS]

耐光、耐想試験後のYーステインの徹底から、 耐光、耐想試験前のYーステインの程度を差し引いた値。

第 1 表

	CARR	前先性			
カプラー	安定化剂	烈沙牛	YS	規序率	YS
比較カプラー	-	22.2	0.60	88%	0.53
(1)					
比較カプラー	比较化合物	37	0.5 9	89	0.56
(1)	-1		٠.	İ	1
比較カプラー	11	43	0.55	95	0.54
(1)	Ì	l	i		
9	-	22	0.06	100	0.07
9	比较化合物	50	0.11	102	0.08
	- 1	ŀ	ļ.	İ	1
9	11	78	0.05	101	0.06
	_	30	0.06	102	0.06
	HMEAS	69	0.08	100	0.07
	- 1				
26	11	79	0.05	98	0.06
				1	0.09
	H-000-6-00			1	0.10
~	- 1	-	""	"	
48	11	70	0 06	101	0.08
	比較カプラー (1) 比較カプラー (1) 比較カプラー (1) 9	比較カプラー (1) 比較カプラー 比較化合物 (1) 以較カプラー (1) 9 - 比較化合物 - 1 9 : 11 20 : 11 20 : 11 46 : - 1 比較化合物 - 1 11 : - 1 11 : - 1 11 : - 1	カプラー 安定化別 現存率 比較カプラー (1) 比較カプラー 比較化合物 37 (1) 比較カプラー 11 43 (1) 9 - 22 (1) 9 - 22 (1) 9 - 1 76 (20 - 30 (1) 20 11 78 (20 - 1) 79 (46 - 1) 15 (1) 16 (1) 17 (カプラー 安定化別 接待率 Y S 比較カプラー (1) 比較カプラー 比較化合物 37 0.59 (1) 比較カプラー 11 43 0.55 (1) - 22 0.06 9 比較化合物 60 0.11 - 1 75 0.05 20 - 30 0.06 20 比較化合物 69 0.06 - 1 79 0.05 46 - 15 0.06 46 比較化合物 53 0.11	カプラー 安定化別 表示率 Y S 残余率 比較カプラー (1) 比較カプラー 比較化合物 37 0.59 89 (1) 9 -1 11 43 0.55 95 (1) 9 - 22 0.06 100 (1) 9 - 22 0.06 100 (1) 102 (1) 102 (1) 102 (1) 102 (1) 102 (1) 103

一方、本発明のカアラーと色素面色安定化剤を 用いて作製された試料 6。9。12では、先、熱、 湿度に対する耐性試験で色素面像の語色が小さく、 また未発色形の Y ーステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の 4 当最型の3 ーア ニリノー 5 ーピラゾロン型カアラーと比較み より、 なり、 は料2、3)でも出来なかったことである。

カプラーとマゼンタ色素面面安定化剤を割2表に示す組み合わせで、実施例1と全く内じように 値右し、試料13~28を作製した。試料13~ 28を実施例1に記載された方法で処理した。更 にこれらの試料を実施例1と向ほに耐光性試験を 難して第2表に示す結果を特た。

比較カアラー(2)

以系統白

X 2 8

支施例 2

具具具	カブラー	2772	耐光性	
		安定化剂	競存率	YS
13 (比 校)	比較カプラー	11	48	0.54
	(2)			
14 (比較)	比較カアラー	47	44	0.52
	(2)		1	
15 (比 校)	比較カプラー	PH-8	60	0.55
	(2)			
16 (比 校)	比較カアラー	PH-10	61	0.51
l	(2)	١	١	
17 (比 位)	18	PH-	54	0.13
18 (比 股)	18	PH-10	56	0.14
19 (比 校)	29	PH- 8	62	0.16
20 (比 校)	29	PH-10	63	0.15
21 (本発明)	18	1	72	0.07
22(本発明)	18	11	76	0.06
23 (本発明)	29	11	75	0.05
24 (本発明)	29	47	74	0.06
25 (本発明)	29	43	70	0.07
26 (本発明)	29	11	82	0.08
İ	1	PH- 8	ĺ	1
27(本発明)	29	11	84	0.10
1	1	FH-10	1	1
28 (本発明)	29	11	84	0.11
	1	PH-13		<u> </u>

(第2表において、放料 2.6、27 および 2.8 にはモル比で 1.1 とPH化合物を 2:1 の割合で用い、色質画像安定化剤の機量は他の放料に用いた色質画像安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来から用いられている、4当品型の3ーアニリノー5ーピラソロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素蓄強な主義の力でも、140及で発展のカプラーに従来よく用いられているマゼンタの 前衛安定化剤を併用した場合(試算)であるとは、耐光でのほどがある。20)でも現まることがおかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素画像安定化剤及び従来の色素画像安定化剤を併用した場合(試料26、27、28)では、耐光試験での ソーステインは若干増加するが残存率においては 併用よる相乗効果が明白らかに置められる。 実施男3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体器から順次値設し、多色用ハロゲンを指写真磁光材料を作成し、試料29を特た。

第1届:青垣性ハロゲン化銀乳用器

イエローカアラーとしてαーピパロイルーαー(2、4ージオキソー1ーペンジルイミダゾリジンー3ーイル)ー2ークロロー5ー〔ァー(2・4ージー (ーアミルフェノキシ)・アチルアミド〕アセトアニリドを 6.8mg/100cg・、青感性塩臭化塩乳剤(臭化塩85モル%含有)を悪に装算して 3.2mg/100cg・、カーアチルフタレートを 3.5mg/100cg・の塗布付量となるように塗設した。

第2章:中国等

2.5-9-t-オクチルハイドロキノンを
0.5mg/100cg、ジーアチルフタレートを 0.5mg
/100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となる様に独設した。

ンを11.5mg/100cg となる様に追蹤した。

取6日:中国日

班4暦と同じ。

第7層:保護層

せラチンを 8.0mg/100cm となる機に強致した。 上記試料29において、第3度に本発明のマゼンタ色素調像安定化剤を第3表に示すような割合で設加し、重量試料30~38を作成し、実施例1と同様に替光し、透理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間混射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

第 3 表

	CRES		マゼンタ色素
- 3月香号	安定化研	モル%/カプラー	画象耐光技存率
29 (比 収)	-	-	21%
30 (本発明)	1	50	48
31 (本兒明)	1	100	64
32 (本発明)	1 1	150	79
33(本発明)	11	50	54
34(本見明)	11	100	68
35 (本発明)	11	150	84
36 (本段明)	47	50	51
37 (水発明)	47	100	68
38 (本作可)	47	150	82

第3層:最感性ハロゲン化酸乳剤層

的記マゼンタカアラー例示 No. 25 を 3.5mg / 100cm 、 通感性型臭化模式剤(臭化量80モル% 含有)を最に換算して 2.5mg / 100cm 、 タプチルフタレートを 3.0mg / 100cm 、 及びゼラチンを 12.0mg / 100cm となる様に検索した。

第4回:中国里

常外線板収制の2-(2-ヒドロキシー3-Sec ープチルー5-t ープチルフェニル) ペンゾ トリアゾールを 2.5mg/100cg、ジープチルフタ レートを 3.0mg/100cg、2,5-ジーt ーオク チルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチ ン12.6mg/100cg となる後に独設した。

第5層:赤感性ハロゲン化量乳剤器

シアンカプラーとして 2 ー 【αー(2.4 ージー 1ーペンチルフェノキシ)プタンフミド】ー 4.6 ージクロロー 5 ーエチルフェノールを 4.2 mg/100cg、赤螺性環臭心腫乳剤(臭化腫80 モル%含有)を機に損罪して 3.9 mg/100cg、トリクレジルフェスフェートを 3.5 mg/100cg 及びセラチ

この結果から、本発明の色素面色安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素面色安定化に有効であり、その結果は凝加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の延むが低めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカプラーとでカラーパランスが良く、色質現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素面像安定 別1を、5、13、15、25、28、53、 56、73、86、88、91、101、102にそれぞれ或さかえて周様に試験した結果、いずれの 試料もマゼンタ色素の磁色が極めて小さく全体の カラー写真材料としてのカラーバランスが良く、 色質製性が良好であり、本発明の色素面像安定剤 が有効に作用していることがわかった。

特許出版人 小西六学真工集株式会社 代 理 人 弁理士 市之城 宫夫_{这样的} 完成证